

УДК 54.057+669-1

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СУБСОЛИДУСНОЙ ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР СИСТЕМЫ $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ **Бермешев Т.В., Бабицкий Н.А.****научный руководитель док. хим. наук Жереб В.П.*****Сибирский федеральный университет***

Оксид висмута, а также содержащие его бинарные и многокомпонентные системы, широко используются для получения стекол, электронных и оптических материалов. Оксидные висмутсодержащие фазы используются как катализаторы в химической технологии, а также сцинтилляционные материалы в ядерной физике, физике высоких энергий, компьютерной томографии и геологии, для получения химических источников тока, для производства высокотемпературных топливных элементов и высокотемпературных сверхпроводящих материалов. Жидкий оксид висмута и богатые им двойные и многокомпонентные расплавы нетоксичны, обладают высокой химической активностью, обеспечивающей взаимодействие практически со всеми веществами, находят разнообразное применение в качестве высокотемпературных растворителей в калориметрии и при выращивании монокристаллов из раствора в расплаве. Однако склонность оксидных висмутсодержащих систем к метастабильному фазообразованию, с одной стороны, существенно усложняет получение стабильных соединений. С другой стороны, получение метастабильных фаз открывает возможности синтеза новых энергонасыщенных материалов [1]. В последнем случае необходимы надежные фазовые диаграммы метастабильных равновесий в этих системах. Метастабильные равновесия в оксидных висмутсодержащих системах реализуются при кристаллизации медленно (от 10 град/мин) охлаждаемых переохлажденных расплавов, что позволяет использовать для построения фазовых диаграмм термический анализ (ДТА), но практически исключает возможность применения высокотемпературного рентгенофазового анализа (РФА). Поэтому построенные разными авторами только по результатам термического анализа фазовые диаграммы метастабильного равновесия довольно сильно отличаются по характеру субсолидусных отношений [1-5].

В настоящей работе были исследованы метастабильные равновесия в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$, в области составов, содержащих 22 мол. % GeO_2 . В [1-3] считают, что в указанном интервале составов в метастабильном состоянии образуется широкая область твердых растворов на основе высокотемпературной δ -модификации Bi_2O_3 (рисунок 1б). Авторы [4,5], указывают на эвтектический характер фазовых отношений в этой области (рисунок 1а). В нашей работе основное внимание было направлено на анализ микроструктуры полученных метастабильных фаз. Поэтому изучение образцов метастабильных фаз, полученных кристаллизацией расплавов, содержащих 22 мол. % GeO_2 , проводили с помощью оптической (микроскоп AXIO OBSERVER.Dlm.) и растровой электронной (РЭМ) микроскопии (Carl Zeiss EVO – 50 HVP), рентгенофазового анализа (РФА) (Shimadzu XRD 6000) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (NETZSCH STA 449 Jupiter).

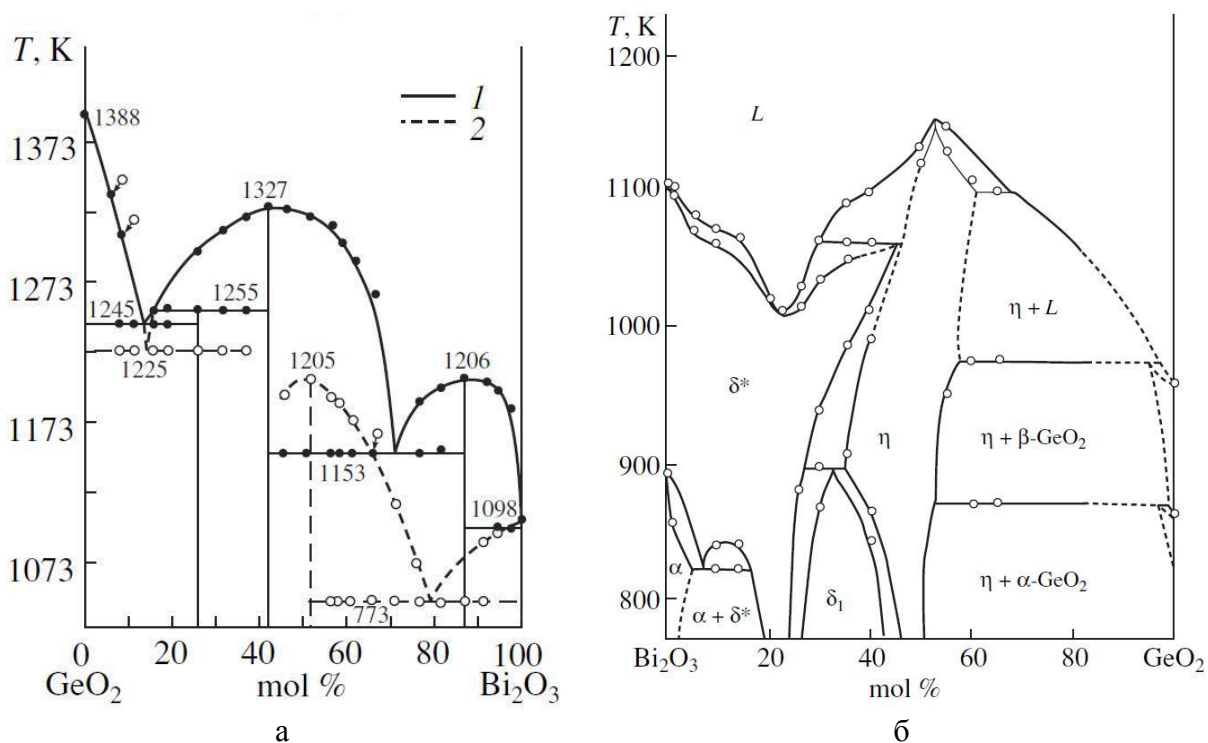


Рисунок 1. Фазовые диаграммы стабильного (а-1) и метастабильного (а-2,б) равновесий системы $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$, а – с эвтектикой в области 22 мол. % GeO_2 [3], б – с областью ограниченных твердых растворов в области 22 мол. % GeO_2 [1, 2]

Таблица 1 – Элементный состав образца метастабильной фазы, исследованного с помощью локального рентгеноспектрального анализа

Элемент	Ge	Bi
Мас. %	1.5	98.5

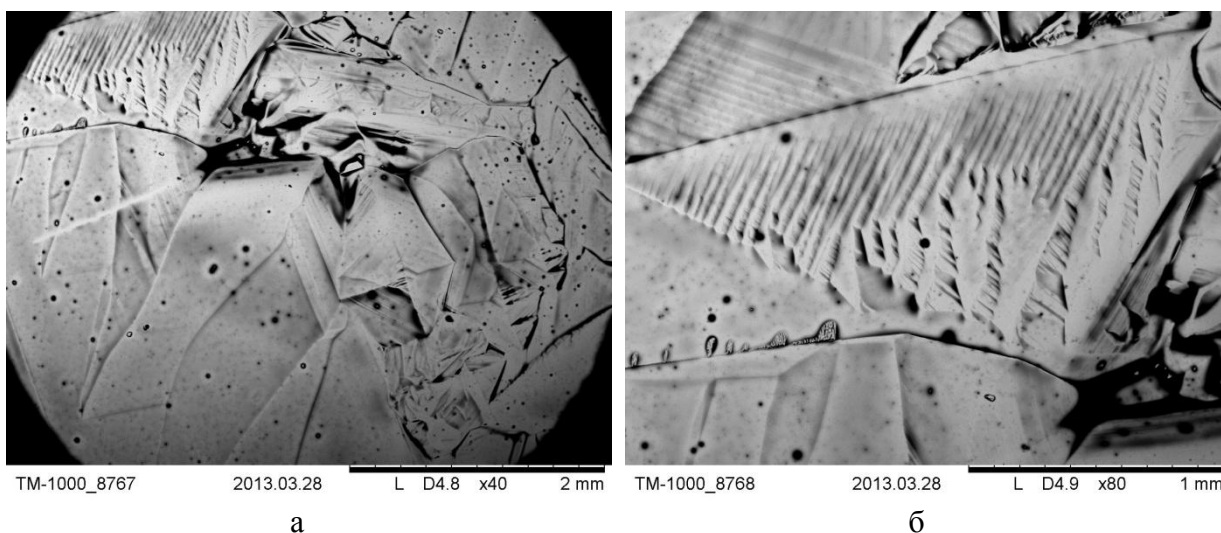


Рисунок 2. РЭМ - изображение поверхности образца метастабильной фазы системы $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ (22 мол. % GeO_2), полученного кристаллизацией расплава

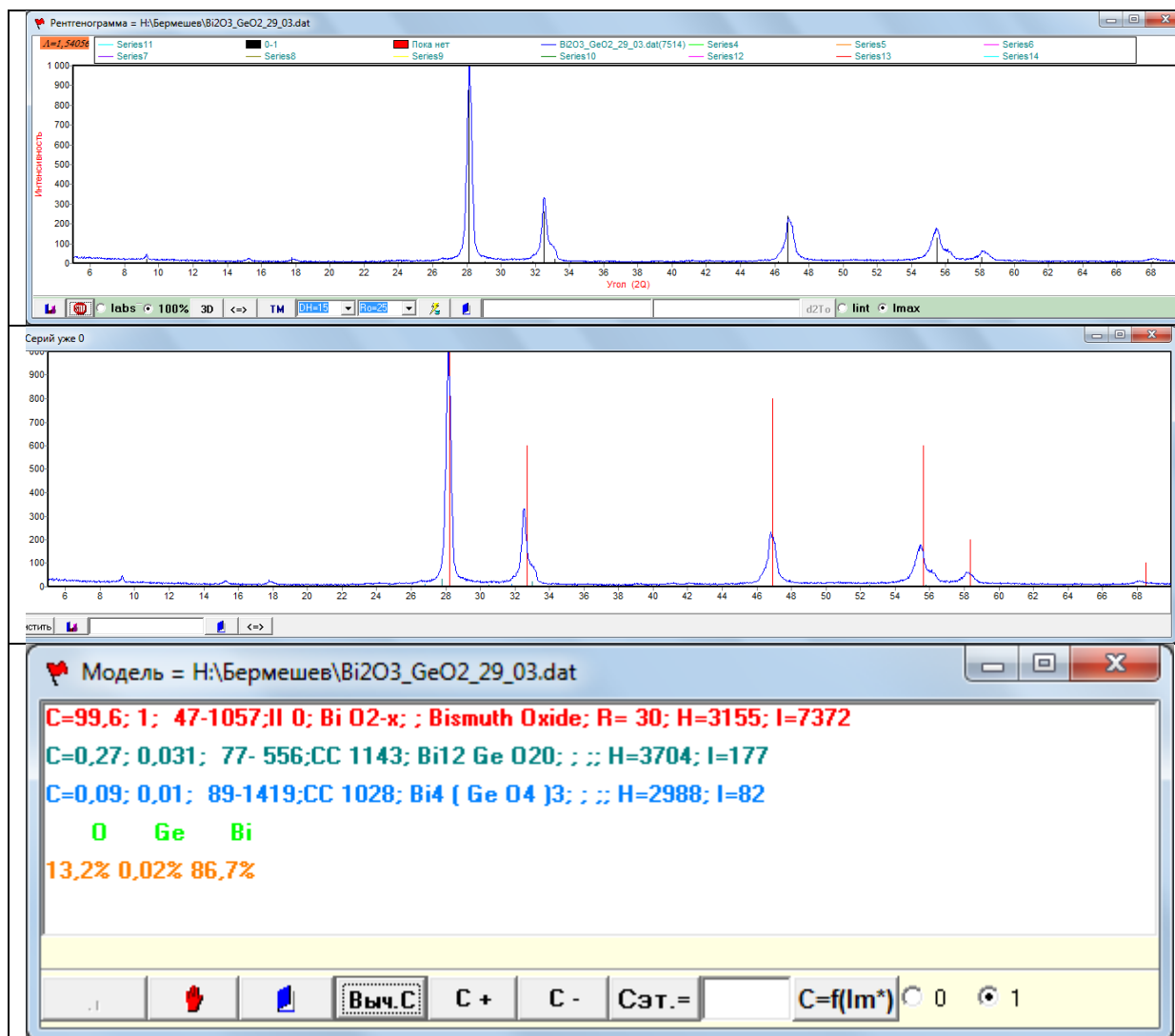
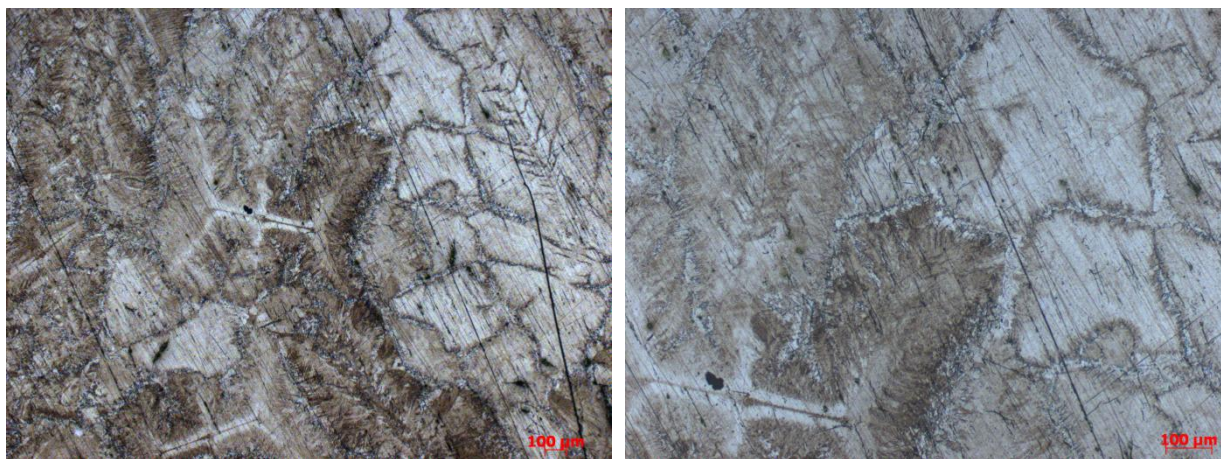


Рисунок 3 – Результаты РФА образца с содержанием 22 мол. % GeO_2

По результатам РФА можно сказать о том, что в образце присутствует, в основном, фаза $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, но так же содержатся образовавшиеся в результате частичного распада метастабильного твердого раствора стабильные фазы селенита – $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ и эвлитина - $\text{Bi}_4(\text{GeO}_4)_3$. Это означает, что при медленном охлаждении метастабильного $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ твердого раствора произошел его частичный распад с выделением стабильных составляющих (рисунок 3). Этот вывод подтверждается микроструктурным анализом (рисунок 4), на котором видны зерна твердого раствора, и продукты их эвтектоидного распада по границам зерен.



а б
Рисунок 4 – Результаты оптической микроскопии микроструктуры метастабильного образца с содержанием 22 мол. % GeO_2

Таким образом, совокупность полученных нами результатов подтверждает версию диаграммы $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ представленная на рисунке 1б и характеризующуюся образованием области субсолидусных температур широких областей метастабильных твердых растворов на основе высокотемпературной $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Список литературы

1. Жереб В.П. Метастабильные состояния в оксидных висмутосодержащих системах. М.: МАКС Пресс, 2003. 163с.
2. Zhreb V.P., Skorikov V.M. Metastable States in Bismuth-Containing Oxide Systems // Inorganic Materials. 2003. Vol. 39. Suppl. 2. P. S121–S145.
3. Corsmit G., Van Driel M.A., Elsenaar R.J., et al. Thermal Analysis of Bismuth Germanate Compounds // J. Cryst. Growth. 1986. Vol. 75. No. 3. P. 551–560.
4. Tissot P., Lartigue H. Study of the System $\text{GeO}_2\text{--Bi}_2\text{O}_3$ // Thermochim. Acta. 1988. Vol. 127. P. 377–383.
5. Kaplun A.B., Meshalkin A.B. Stable and Metastable Phase Equilibrium in System $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$ // J. Cryst.Growth. 1996. Vol. 167. No. 1/2. P. 171–175.